

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/083017 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 11/00**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001759

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Februar 2005 (19.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 009 940.5
26. Februar 2004 (26.02.2004) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **KLUGE, Michael** [DE/DE]; Erfurter Ring 52, 67071 Ludwigshafen (DE). **HEES, Ulrike** [DE/DE]; C2, 20, 68159 Mannheim (DE). **FREYBERG, Dieter** [DE/DE]; Jakob-Scheller-Str.1, 67308 Einselethum (DE). **SCHOMBER, Ralf** [DE/DE]; Vöglerweg 4, 67480 Edenkoben (DE). **SEIDL, Clarissa** [DE/DE]; Ernst-Geiser-Str. 7, 74889 Sinsheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** RECORDING LIQUIDS

(54) **Bezeichnung:** AUFZEICHNUNGSFLÜSSIGKEITEN

(57) **Abstract:** The invention relates to aqueous recording liquids containing (a) at least one colorant that is not entirely enveloped in a polymer, and (b) at least two wetting agents selected from alkoxyated alcohols, alkoxyated acetylene alcohols, optionally alkoxyated acetylene diols, alkyl polyglucosides, sugar ester alkoxyates, fluorinated surfactants, anionic surfactants and cationic surfactants.

(57) **Zusammenfassung:** Wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend (a) mindestens ein Farbmittel, das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist, (b) mindestens zwei Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxyaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden.



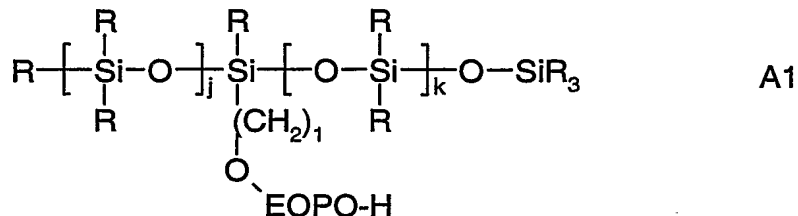
WO 2005/083017 A1

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend
- (a) mindestens ein Farbmittel, das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist,
 - (b) mindestens zwei Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden.
- 10
- An Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten, die beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruckverfahren wie Thermal Ink Jet, Piezo Ink Jet, Continuous Ink Jet, 15 Valve Jet, Transferdruckverfahren) eingesetzt werden, werden eine Reihe von Anforderungen gestellt: Sie müssen zum Drucken geeignete Viskosität und Oberflächenspannung aufweisen, sie müssen lagerstabil sein, d.h., sie sollen nicht koagulieren oder flokulieren, und sie dürfen nicht zur Verstopfung der Druckerdüse führen, was insbesondere bei dispergierten, also nicht gelöste Farbmittelteilchen enthaltenden Tinten 20 problematisch sein kann. Die Anforderungen an die Lagerstabilität dieser Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten beinhaltet zusätzlich, dass sich dispergierte Farbmittelteilchen nicht absetzen. Weiterhin müssen die Tinten im Falle des Continuous Ink Jet stabil gegen den Zusatz von Leitsalzen sein und bei Erhöhung des Ionengehaltes keine Tendenz zum Ausflocken zeigen. Außerdem müssen die erhaltenen 25 Drucke den koloristischen Anforderungen genügen, d.h. hohe Brillanz und Farbtiefe zeigen, und gute Echtheiten, z.B. Reibechtheit, Lichtechtheit, Wasserechtheit und Nassreibechtheit, gegebenenfalls nach Nachbehandlung wie beispielsweise Fixierung, und gutes Trocknungsverhalten aufweisen.
- 30 Außerdem ist es erforderlich, dass die Tinten auf dem Substrat möglichst schnell trocknen, damit zu druckende Bilder oder Schriftzüge nicht verlaufen und sich beispielsweise die Tintentröpfchen verschiedener Farbe nicht vermischen. Dabei ist es zur Herstellung von gestochen scharfen Drucken erforderlich, dass man nicht nur die Trocknungszeit der Drucke minimiert, sondern dass auch während der Zeit, in der die 35 Tintentröpfchen auf dem zu bedruckenden Substrat stehen, die Tintentröpfchen nicht verlaufen. Diese Fähigkeit der Tinte wird auch als Stand bezeichnet. Der Stand der bisher bekannten Tinten, auch als Definition der Drucke bezeichnet, ist noch zu verbessern.

EP 1 153 992 beschreibt pigmentierte Tinten, wobei die Pigmentteilchen mit einem Harz umhüllt sind und das Harz eine anionische Gruppe hat und wobei die Tinte neben dem umhüllten Pigment 0,1 bis Gew.-% eines Acetylenglykoltensids und oder/ein Polysiloxan der Formel A1

5

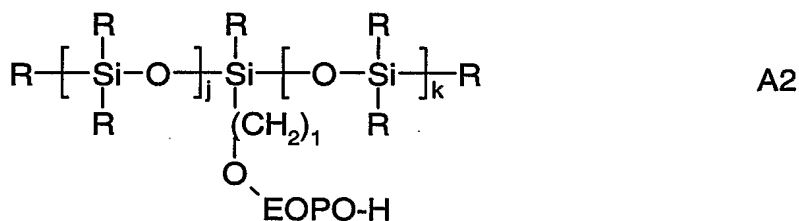


enthält. Dabei steht j und k jeweils für 1 oder mehr, die Reste R sind gleich oder verschieden und stehen für C₁-C₆-Alkyl, und EOPO-H steht für mindestens eine Ethylenoxideinheit oder mindestens eine Propylenoxideinheit oder mindestens eine Polyalkylenoxideinheit, in der die Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten statistisch oder in Blockform aneinandergereiht sein können.

10

EP 1 234 859 beansprucht eine pigmentierte Tinte, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel A2 enthält

15



und in der die Variablen wie oben stehend definiert sind.

US 6,241,811 beansprucht eine Tintenformulierung, die eine gegebenenfalls alkoxylierte Acetylenglykolverbindung enthält.

20

EP 1 333 048 offenbart Tintenformulierungen mit 20 bis 60 % Feststoffen, enthaltend jeweils ein speziell substituiertes Acetylendiol.

25

EP 1 295 916 offenbart Tinten für das Ink-Jet-Verfahren, die ein vollständig Polymerumhülltes Pigment oder einen vollständig Polymer-umhüllten Farbstoff enthalten, weiterhin Wasser und mindestens eine spezielle Verbindung, gewählt aus Acetylenglykolverbindungen, Acetylenalkoholen, Glykolethern oder 1,2-Alkylenglykolen. Vollständig Polymer-umhüllte Pigmente bzw. Farbstoffe werden gemäß der Offenbarung von EP 1 295 916 beispielsweise so gemacht, dass man das benötigte Polymer in Gegenwart von vollständig zu umhüllenden Pigment bzw. Farbstoff herstellt. Die Verwendung

30

von vollständig Polymer-umhülltem Pigment ist gemäß EP 1 295 916 essentiell, weil sonst keine befriedigenden Bilder erreicht werden können (S. 12, Zeile 54 bis S. 13, Zeile 4).

- 5 Es zeigt sich jedoch, dass die drucktechnischen Eigenschaften der aus dem Stand der Technik bekannten Tinten noch zu verbessern sind. Beispielsweise neigen einige der aus dem Stand der Technik bekannten Tinten noch stark zum Schäumen.

- 10 Es bestand also die Aufgabe, Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bereit zu stellen, die die oben erwähnten Nachteile nicht aufweisen. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, bedruckte Substrate bereit zu stellen.

- 15 Demgemäß wurde die eingangs definierten Aufzeichnungsflüssigkeiten gefunden.

Im Folgenden werden auch die Begriff Tinten und Tinten für das Ink-Jet-Verfahren für Aufzeichnungsflüssigkeiten verwendet.

- 20 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten mindestens ein Farbmittel, vorzugsweise in partikulärer Form, beispielsweise Pigmente oder Dispersfarbstoffe. Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen.

25

Beispielhaft ausgewählte Pigmente sind

- | | |
|----|--|
| 30 | - Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25;
C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67;
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31,
48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1,
53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und
251;
C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und
183; |
| 35 | |
| 40 | - Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44;
C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242;
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106,
113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188; |

- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177;
C.I. Pigment Violet 31;
- 5 - Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177;
C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);
- 10 - Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206;
C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- 15 - Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- 20 - Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64
(C.I. Vat Blue 6);
- Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260;
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- 25 - Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und
260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- 30 - Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment
Green 8;
- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7);
C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);
- 35 - Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red
123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190
(C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- 40

5

- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;
- Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);
- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
- Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22.

Beispiele für anorganische Pigmente sind:

- Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone; Bleiweiß;
- Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);
- Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Kobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün; Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C.I. Pigment Blue 27); Manganblau; Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett; Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;
- Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31), Chromorange;

- 5 Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitan-
gelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow
157 und 164); Chromtitangelb; Cadmiumsulfid und
Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35);
Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34), Zinkgelb, Erd-
alkalichromate; Neapelgelb; Bismutvanadat
(C.I. Pigment Yellow 184);
- 10 - Interferenzpigmente: Metalleffektpigmente auf der Basis beschichteter
Metallplättchen; Periglanzpigmente auf der Basis
metalloxidbeschichteter Glimmerplättchen; Flüssig-
kristallpigmente.
- 15 Als bevorzugte Pigmente sind dabei Monoazopigmente (insbesondere verlackte
BONS-Pigmente, Naphthol AS-Pigmente), Disazopigmente (insbesondere Diarylgelb-
pigmente, Bisacetessigsäureacetanilidpigmente, Disazopyrazolonpigmente), Chinacri-
donpigmente, Chinophthalonpigmente, Perinonpigmente, Phthalocyaninpigmente, Tria-
rylcarboniumpigmente (Alkaliblaupigmente, verlackte Rhodamine, Farbstoffsalze mit
komplexen Anionen), Isoindolinpigmente und Ruße zu nennen.
- 20 Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: C.I. Pigment Yellow
138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4,
C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.
- 25 Die oben aufgeführten Pigmente können vorteilhaft zur Erstellung von Ink-Jet-Tinten-
sets auf Basis der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten eingesetzt werden.
Der Gehalt der einzelnen Aufzeichnungsflüssigkeiten bzw. Tinten an den jeweiligen
Pigmenten ist dabei an die jeweiligen Erfordernisse (z.B. Trichromie) anzupassen, d.h.
cyan, magenta, gelb und schwarze Pigmente müssen im Gehalt aufeinander abge-
stimmt werden.
- 30 Folgende Pigmentkombinationen sind für Trichromieerfordernisse besonders zu emp-
fehlen:
- 35 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und
C.I. Pigment Black 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4
und C.I. Pigment Black 7;
- 40

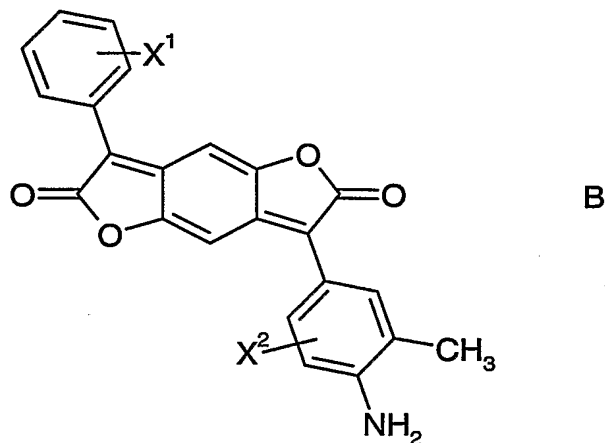
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7;
- 5 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5 und C.I. Pigment Green 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 38 und C.I. Pigment Green 7;
- 10 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7.

Beispielhaft ausgewählte Dispersfarbstoffe sind im Einzelnen:

- 15 - C.I. Disperse Yellow 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 11:1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 20
- 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 184:1, 198, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227 und 228;
- 25 - C.I. Disperse Orange 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 25:1, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 41:1, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 136, 137, 138, 139, 30
- 140, 141, 142, 143, 145, 146, 147 und 148;
- C.I. Disperse Red 2, 3, 4, 5, 5:1, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 30:1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 43, 43:1, 46, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 55:1, 56, 58, 59, 60, 61, 63, 65, 66, 69, 70, 35
- 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 86:1, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98, 100, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 151:1, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 40
- 163, 164, 165, 166, 167, 167:1, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 190:1,

- 191, 191:1, 192, 193, 194, 195, 211, 223, 224, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 302:1, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 346, 347, 348, 349, 352, 356 und 367;
- 5
- C.I. Disperse Violet 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 70, 81, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 96 und 97;
- 10
- C.I. Disperse Blue 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13:1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 23:1, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 60, 60:1, 61, 62, 63, 64, 64:1, 65, 66, 68, 70, 72, 73, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 81:1, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 105, 107, 108, 109, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 130, 131, 132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 165:2, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 195, 281, 282, 283, 283:1, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 349, 351 und 359;
- 15
- 20
- 25
- C.I. Disperse Green 1, 2, 5, 6 und 9;
- C.I. Disperse Brown 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 18, 19, 20 und 21;
- 30
- C.I. Disperse Black 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 29:1, 30, 31, 32, 33, 34 und 36.

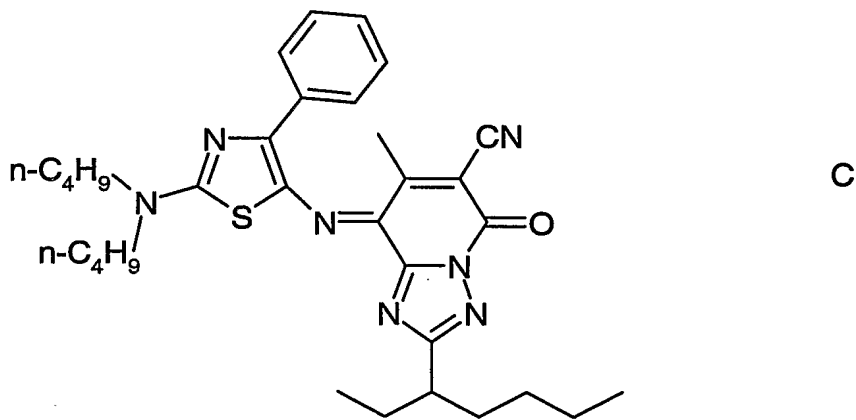
Darüber hinaus eignen sich substituierte Benzodifuranonfarbstoffe, deren Grundkörper der Formel B entspricht.



- 5 Benzodifuranonfarbstoffe der Formel B können an einem oder beiden Phenylringen substituiert sein. Als Substituenten X^1 und X^2 kommen Halogen, Alkyl, das gegebenenfalls durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, Alkoxy, dessen Alkylrest durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und darüber hinaus substituiert sein kann, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, Cyano, Nitro und Alkoxy-carbonyl in Betracht.

10

Ferner ist der Farbstoff der Formel C geeignet:



- 15 Weitere Beispiele für geeignete Dispersfarbstoffe sind in WO 97/46623, WO 98/24850 und WO 99/29783 aufgeführt.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Farbmitteln enthalten. Bevorzugt enthalten jedoch erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten keine Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Farbmitteln, sondern jeweils nur ein Farbmittel.

5

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten Farbmittel, die vorzugsweise in partikulärer Form vorliegen, d.h. in Form von Partikeln. Die Partikel können reguläre oder irreguläre Form aufweisen, beispielsweise können die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form oder in Nadelform vorliegen.

10

In erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltene Farbmittel in partikulärer Form sollten möglichst feinteilig sein. Bevorzugt haben 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 99 Gew.-% der Farbmittelpartikel einen mittleren Teilchendurchmesser kleiner als 1 μm (Zahlenmittel), vorzugsweise kleiner als 0,5 μm und insbesondere einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,3 μm .

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeit im Bereich von 10 bis 100 g/l, bevorzugt 12 bis 70 g/l Farbmittel in vorzugsweise partikulärer Form.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten mindestens ein Farbmittel in nicht vollständig von Polymer umhüllter Form, das heißt, dass mindestens ein Farbmittel nicht vollständig von Polymer umhüllt ist. Unter nicht vollständig von Polymer umhüllten Farbmitteln können im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise solche Farbmittel in partikulärer Form verstanden werden, bei denen einige Farbmittelpartikel vollständig mit Polymer umhüllt sind und andere nur unvollständig. Unter nicht vollständig von Polymer umhüllten Farbmitteln können im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise auch solche Farbmittel verstanden werden, bei denen einige Farbmittelpartikel vollständig mit Polymer umhüllt sind und andere gar nicht. Weiterhin können beispielsweise unter nicht vollständig von Polymer umhüllten Farbmitteln auch solche Farbmittel in partikulärer Form verstanden werden, die überhaupt nicht mit Polymer umhüllt sind.

25

30

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden unter nicht vollständig von Polymer umhülltem Farbmittel solche Farbmittel verstanden, bei denen mindestens 0,1 Gew.-% von Farbmittelpartikeln nicht vollständig von Polymer umhüllt sind, wie man beispielsweise mit Hilfe an sich bekannter Methoden, beispielsweise Ultrazentrifugieren oder TEM an repräsentativ ausgewählten Proben nachweisen kann.

40

Erfindungsgemäße wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten weiterhin

- (b) mindestens zwei Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden.

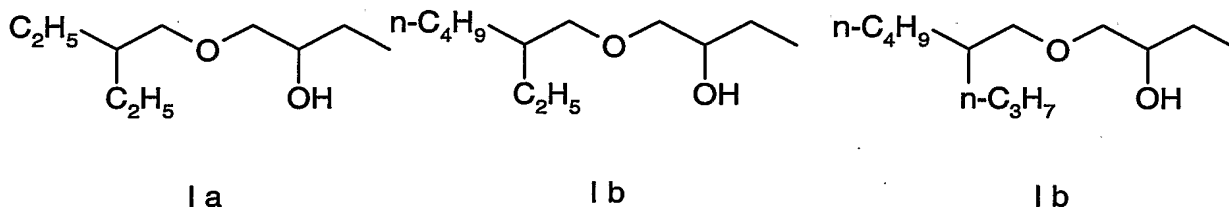
Unter alkoxylierten Alkoholen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein- oder mehrfach, bevorzugt bis zu 30-fach alkoxylierte Alkohole der allgemeinen Formel I



verstanden, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

- R^1 gewählt aus C_5 - C_{30} -Alkyl, unsubstituiert oder mit einer oder zwei Hydroxylgruppen substituiert, wobei eine oder auch zwei nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, beispielsweise n-Pentyl, iso-Pentyl, iso-Amyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl und die Reste I a bis I c

20



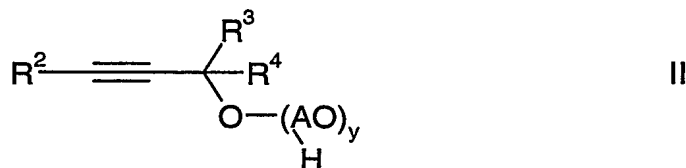
AO steht für gleiche oder verschiedene Alkylenoxideinheiten, beispielsweise Propylenoxideinheiten, Butylenoxideinheiten und insbesondere Ethylenoxideinheiten.

25

- x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt bis 50, besonders bevorzugt 2 bis 30.

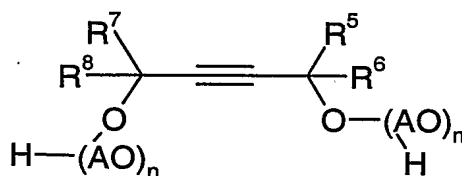
Unter alkoxylierten Acetylenalkoholen werden vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel II

30



verstanden, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

- 5 R^2 gewählt C_1 - C_{10} -Alkyl, unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 10 und Wasserstoff;
- 15 R^3, R^4 gleich oder verschieden und gewählt aus C_1 - C_{10} -Alkyl, unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 20 und Wasserstoff;
- y eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt bis 50, besonders bevorzugt 2 bis 30.
- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist mindestens ein Rest R^3 oder R^4 ungleich Wasserstoff.
- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist mindestens ein Rest R^3 oder R^4 gleich Methyl.
- 30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^3 gleich Methyl und R^4 ist C_1 - C_{10} -Alkyl.
AO ist wie oben stehend definiert.
- 35 Unter gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen werden vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel III verstanden



III

in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 sind jeweils gleich oder verschieden und gewählt aus

5 C_1 - C_{10} -Alkyl, unverzweigt oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt C_1 - C_5 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl und iso-Pentyl;

10

und Wasserstoff;

n ist gleich oder verschieden und gewählt aus ganzen Zahlen im Bereich von 0 bis 50, bevorzugt 0 oder 1 bis 30 und besonders bevorzugt 3 bis 20;

15

AO ist wie oben stehend definiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R^5 und R^7 ungleich Wasserstoff.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R^5 oder R^7 gleich Methyl.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R^5 und R^7 gleich Methyl und R^6 und R^8 sind C_1 - C_{10} -Alkyl, insbesondere Isobutyl.

30

Unter Alkylpolyglucosiden ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise an C1-Position mit C_1 - C_{20} -Alkanol, bevorzugt mit C_{12} - C_{20} -Alkanol veretherte Glucose zu verstehen. Aufgrund des Herstellungsprozesses sind Alkylpolyglucoside in der Regel mit C_1 - C_6 -verknüpften Di- und Polyglucosiden verunreinigt, die gegebenenfalls mit C_1 - C_{20} -Alkanol verethert sind. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind 1,3 Äquivalente Zucker mit einem Äquivalent C_1 - C_{20} -Alkanol verknüpft.

35

Unter Zuckeresteralkoxylaten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ein- oder mehrfach mit Fettsäuren veresterte und mit 5 bis 80 Äquivalenten Alkyl-
noxid, insbesondere mit Ethylenoxid alkoxylierte Zuckeralkohole zu verstehen. Bevorzugte Zuckeresteralkoxylate sind gewählt aus alkoxylierten Sorbitanfettsäuren, vorzugsweise ein- oder mehrfach mit Fettsäuren verestertes und mit 5 bis 80 Äquivalenten Alkyl-
noxid, insbesondere Ethylenoxid alkoxyliertes Sorbit.

40

Unter Fluortensiden sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Perfluor-C₈-C₉-Carbonsäuren in Form ihrer Alkalimetallsalze und vorzugsweise ihrer Natriumsalze zu verstehen.

- 5 Unter anionischen Tensiden sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Fettsäuresalze, insbesondere Alkalimetallsalze von Fettsäuren wie beispielsweise Stearinsäure und Palmitinsäure zu verstehen.

- 10 Unter kationischen Tensiden sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise C₈-C₂₀-Alkyltrimethylammoniumsalze, insbesondere Chloride oder Bromide zu verstehen.

- Oben aufgeführte alkoxylierte Alkohole, alkoxylierte Acetylenalkohole, Acetylenglykole und Zuckeresteralkoxylate fallen aufgrund der Synthese üblicherweise in Form von
15 Gemischen an, wobei sich die Komponenten der anfallenden Gemische üblicherweise durch ihren Alkoxylierungsgrad unterscheiden. Die Variablen x, y, n stehen daher für den mittleren Alkoxylierungsgrad (Zahlenmittel), der sich durch dem Fachmann bekannte Methoden wie beispielsweise Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmen lässt. Ein durch eine übliche Synthese anfallendes Gemisch wird im Rahmen der
20 vorliegenden Erfindung nicht als zwei verschiedene Netzmittel definiert.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Farbmittelbereitungen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit, an Netzmitteln (b), bevorzugt bis 2 Gew.-%
25 und besonders bevorzugt bis 1,5 Gew.-%.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten bis zu 5 verschiedene Netzmittel (b1), (b2), (b3), (b4) und (b5), bevorzugt bis zu 3 verschiedene Netzmittel
30 (b1), (b2) und (b3), besonders bevorzugt zwei Netzmittel (b1) und (b2).

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten zwei verschiedene Netzmittel (b1) und (b2) in Gewichtsanteilen im Bereich von 1 : 20 bis 20 : 1, bevorzugt 1 : 10 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1.
35

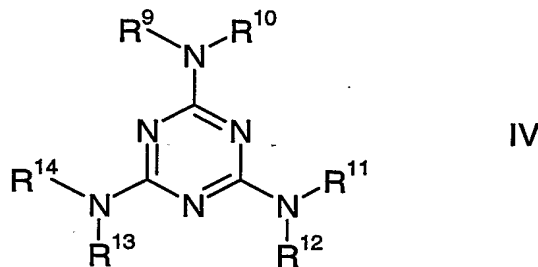
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten

- 40 (c) mindestens ein Dispergiermittel.

- Weitere geeignete Dispergiermittel sind Maleinsäure-Acrylsäurecopolymere, insbesondere solche mit Molekulargewicht M_n im Bereich von 2000 bis 10.000 g/mol, die in Form von statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren geeignet sind. Weitere geeignete Dispergiermittel sind N-Vinylpyrrolidon-Homopolymere und Acrylat-N-Vinylpyrrolidin-Copolymere, insbesondere solche N-Vinylpyrrolidon-Homopolymere und Acrylat-N-Vinylpyrrolidin-Copolymere mit Molekulargewicht M_n im Bereich von 2000 bis 10.000 g/mol, in Form von statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren.
- Bevorzugte Beispiele für Dispergiermittel sind beispielsweise alkoxylierte und partiell sulfatierte Alkylphenole, wie beispielsweise die in US 4,218,218 beschriebenen Substanzen, oder Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder Gemische von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, wie sie beispielsweise in US 5,186,846 beschrieben sind.
- Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können beispielsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt bis 5 Gew.-% Dispergiermittel enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht an erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeit.
- Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung
- (d) mindestens ein Bindemittel.
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren Bindemittel. Bindemittel können gewählt werden aus der Gruppe der strahlungshärtbaren Bindemittel, der thermisch härtbaren Bindemittel und der lufttrocknenden Bindemittel. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise in WO 99/01516 und WO 02/36695 beschrieben. Auch Dispergierbindemittelsysteme wie in WO 03/29318 sind als Zusatz geeignet.
- Bindemittel können auch dispergierende Eigenschaften aufweisen und werden dann im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Dispergierbindemittel (dc) bezeichnet, sie können im Rahmen der vorliegenden Erfindung Dispergiermittel (c) und Bindemittel (d) einzeln oder als Kombination ergänzen oder ersetzen.
- Besonders gut geeignete Dispergierbindemittel (dc) sind solche, die erhältlich sind aus einer Kombination aus mindestens einem Polyurethan und einem Melaminharz. Geeignete Polyurethane lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von einem oder mehreren Diisocyanaten mit einem oder mehreren Diolen ohne weitere hydrophile

Gruppen, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol oder 1,4-Cyclohexandi-
methanol) und einem oder mehreren Diolen mit mindestens einer hydrophilen Gruppe,
beispielsweise einer COOH-Gruppe (Einbau von beispielsweise Trimethylolpropansäu-
re) oder einer SO₃H-Gruppe nach ans ich bekannten Methoden synthetisieren. Beson-
ders gut geeignete Diöle ohne weitere hydrophile Gruppen sind Polyesterdiöle, erhält-
lich beispielsweise durch Umsetzung von einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit
einem oder mehreren Diolen ohne weitere hydrophile Gruppen.

Besonders gut geeignete Melaminharze sind beispielsweise solche der allgemeinen
Formel IV



R⁹ bis R¹⁴ gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff oder CH₂-OR¹⁵
oder CH(OR¹⁵)₂ oder CH₂-N(R¹⁵)₂

wobei R¹⁵ gleich oder verschieden sind und ausgewählt aus

Wasserstoff,

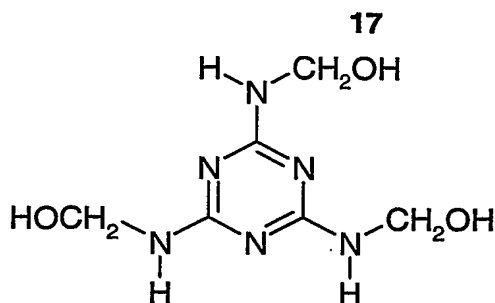
C₁-C₁₂-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt;

Alkoxyalkylen ausgewählt aus (-CH₂-CH₂-O)_w-H, (-CHCH₃-CH₂-O)_w-H,
(-CH₂-CHCH₃-O)_w-H, (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)_w-H, wobei

w eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

Vorzugsweise sind R⁹, R¹¹ und R¹³ Wasserstoff, und R¹⁰, R¹² und R¹⁴ sind ungleich
Wasserstoff.

Insbesondere sind Melaminharze der Formel IV.1 geeignet



Melaminharze im Sinne der vorliegenden Erfindung liegen im Allgemeinen nicht rein gemäß einer definierten Formel vor; üblicherweise werden intermolekulare Umlagerungen der Reste R^1 bis R^6 , also Um-Acetalisierungsreaktionen und Um-Aminalisierungsreaktionen, und auch zu einem gewissen Grade Kondensationsreaktionen und Abspaltungsreaktionen beobachtet. Die oben angegebene Formel IV und insbesondere der Formel IV.1 ist in dem Sinne zu verstehen, dass sie die stöchiometrischen Verhältnisse der Substituenten definiert und auch intermolekulare Umlagerungsprodukte und Kondensationsprodukte mit umfasst.

Als Bindemittel vorzugsweise in Form von Dispersionen oder Emulsionen, sind beispielsweise geeignet: strahlungshärtbare, thermisch härtbare oder durch Luftoxidation trocknende, sogenannte lufttrocknende Bindemittel, also chemisch vernetzende Bindemittel, oder physikalisch trocknende Bindemittel, bei denen die flüssige Phase verdampft, beispielsweise Wasser oder ein organisches Lösemittel.

Strahlungshärtbare Bindemittel, die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten sein können, können durch Strahlung hoher Energie, d.h. elektromagnetische Strahlung insbesondere von 220 bis 450 nm, oder Elektronenstrahlung härten. Geeignet sind dazu radikalisch und kationisch polymerisierbare Bindemittel sowie deren Mischungen. Derartige Bindemittel sind als solche bekannt und beispielsweise beschrieben in Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints, SITA Technology, London 1991; UV and EB Curing Formulation for Printing Inks and Paints, SITA Technology, London 1991, und Vinyl Ethers – The innovative Challenge, Firmenschrift der BASF Aktiengesellschaft, 1997.

Als Beispiele für strahlungshärtbare Bindemittel seien acrylatgruppenhaltige, vinylgruppenhaltige und epoxidgruppenhaltige Monomere, Prepolymere und Polymere und deren Mischungen genannt.

Bei den acrylatgruppenhaltigen Bindemitteln handelt es sich insbesondere um Prepolymere auf Acrylat- oder Methacrylatbasis, wobei Prepolymere auf Acrylatbasis besonders bevorzugt sind.

Bevorzugte Acrylate und Methacrylate enthalten in der Regel 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül. Das mittlere Molekulargewicht M_n beträgt bevorzugt ≤ 15.000 g, besonders bevorzugt ≤ 5000 g und ganz besonders bevorzugt 180 bis 3000 g, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polystyrol als Standard und THF als Elutionsmittel.

Als geeignete (Meth)Acrylatverbindungen seien beispielsweise (Meth)acrylsäureester und dabei bevorzugt Acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen genannt, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen nur Ethergruppen oder keine weiteren funktionalen Gruppen enthalten. Beispiele für solche mehrwertigen Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol sowie höhere Kondensationsprodukte wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, außerdem 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte Phenole und Bisphenole wie beispielsweise ethoxyliertes Bisphenol A, Cyclohexandimethanol. Weiterhin sind dreiwertige Alkohole wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,3-Butantriol oder Trimethylolethan geeignet.

Als Methacrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)acrylsäureester von Polyesterolen handelt, die gesättigt oder ungesättigt sein können.

Geeignete Polyesterole werden beispielsweise durch Veresterung von Di- und Polycarbonsäuren, bevorzugt Dicarbonsäuren, mit Polyolen hergestellt. Bevorzugt werden als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isomere der Phthalsäure sowie deren Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate wie beispielsweise Anhydride oder Dimethylester oder Diethylester der oben genannten Säuren. Als Polyole sind Ethylenglykol, Propylenglykol sowie höhere Kondensationsprodukte wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, außerdem 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol (Isomerengemisch) sowie Polyalkylenglykole auf Basis von Ethylenglykol und Propylenglykol geeignet.

Ein gutes Verfahren zur Herstellung der oben genannten (Meth)Acrylatverbindungen wird beispielsweise in EP-A 0 279 303 beschrieben.

Weiterhin kann es sich bei den (Meth)Acrylatverbindungen auch um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln. Epoxid(meth)acrylate sind beispielsweise durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Mono-, Di- oder Polyglycidylethern wie bei-

spielsweise Bisphenol-A-diglycidylether mit (Meth)Acrylsäure erhältlich. Urethan(meth)-acrylate sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Di- oder Polyisocyanaten.

- 5 Weiterhin kann es sich bei den (Meth)Acrylatverbindungen um Melamin(meth)acrylate und Silicon(meth)acrylate handeln.

- Die (Meth)Acrylatverbindungen können auch ionisch, beispielsweise mit Säuregruppen oder Ammoniumgruppen, oder nichtionisch, beispielsweise mit Aminogruppen, modifiziert werden. Außerdem werden sie bevorzugt in Form wässriger Dispersionen oder Emulsionen eingesetzt, die als solche aus EP-A 0 704 469 und EP-A 0 012 339 bekannt sind.

- 10 Weiterhin können die (Meth)Acrylatverbindungen zur Einstellung der Viskosität mit sogenannten Reaktivverdünnern gemischt werden. Als Reaktivverdünner eignen sich
15 beispielsweise vinylgruppenhaltige Monomere, insbesondere

N-Vinylverbindungen wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylformamid und

- 20 Vinylether, beispielsweise Ethylvinylether, Propylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether, sec.-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, Amylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, n-Dodecylvinylether, n-Octadecylvinylether und Cyclohexylvinylether, Ethylenmonoglykolvinylother und Ethylenmonoglykoldivinylether, Di-, Tri- und Tetraethylenglykolmono- und divinylether, Propylenglykoldivinylether, Polyethylenglykoldivinylether,
25 Ethylenglykol-n-butylvinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Polyethylenglykolmethylvinylether, 1,4-Butandiolmono- und divinylether, 1,6-Hexandiolmono- und divinylether, Cyclohexandimethanolmono- und divinylether, Trimethylolpropanmono- und divinylether, Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether und Polytetrahydrofurandivinylether;

- 30 Vinylester, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylstearat, Vinyllaurat,

Vinylaromaten, beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, 2- und 4-n-Butylstyrol und 4-n-Decylstyrol;

- 35 sowie acrylathaltige Monomere, beispielsweise Phenoxyethylacrylat, tert.-Butylcyclohexylacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat.

- 40 Vinylgruppenhaltige Verbindungen können auch direkt als kationisch polymerisierbare Bindemittel eingesetzt werden.

Weiterhin geeignete strahlungshärtbare Bindemittel sind epoxygruppenhaltige Verbindungen, beispielsweise Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, epoxidiertes Polybutadien, epoxidiertes Sojabohnenöl, (3',4'-Epoxy cyclohexylmethyl)-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat und Glycidylether, beispielsweise 1,4-Butandiol diglycidylether, 1,6-Hexan-dioldiglycidylether, Bisphenol-A-diglycidylether und Pentaerythritdiglycidylether, wobei ebenfalls kationisch polymerisierbare Monomere, beispielsweise ungesättigte Aldehyde und Ketone, Diene wie Butadien oder Isopren, Vinylaromaten wie Styrol, N-substituierte Vinylamine wie N-Vinylcarbazol und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran mitverwendet werden können.

Insbesondere dann, wenn die Bindemittelhärtung mittels UV-Strahlung erfolgt, empfiehlt es sich, das Bindemittel zusammen mit einem Photoinitiator, welcher die Polymerisation in Gang setzt, auf den Druck aufzubringen.

Geeignete Photoinitiatoren für radikalische Photopolymerisationen sind z.B. Benzophenon und Benzophenonderivate wie beispielsweise 4-Phenylbenzophenon oder 4-Chlorbenzophenon, Acetophenonderivate wie beispielsweise 2-Hydroxy-2,2-dimethyl-acetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, Benzoin und Benzoinether wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Acylphosphinoxide wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und Bisacylphosphinoxide.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten 0,1 bis 20 Gew.-% bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 5 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Aufzeichnungsflüssigkeit.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können als weitere Hilfsmittel (f) organische Lösungsmittel enthalten.

Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein bevorzugtes Lösungsmittel, es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwer verdampfbar, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht M_w von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol (entsprechend einer Molekulargewichtsverteilung).

Bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran kann auf bekannte Weise über kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Dabei entstehen lineare Polytetramethylenglykole.

- 5 Wenn bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran im Gemisch mit weiteren organischen Lösungsmitteln als Zuschlagstoff verwendet wird, werden hierfür im Allgemeinen schwer verdampfbare (d.h. in der Regel bei Normaldruck einen Siedepunkt $> 100^{\circ}\text{C}$ aufweisende) und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel eingesetzt, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar
10 sind.

- Als Lösungsmittel eignen sich außerdem mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol
15 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcitol.

- Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem C_1 - C_6 -, insbesondere C_1 - C_4 -)alkylether. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis
20 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether,
25 Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

- Weiterhin als Lösungsmittel geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält. Beispiele
30 für geeignete Alkylpyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

- Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel sind 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Diethylenglykol, Polyethylenglykol (M_w 300 bis 500 g/mol), Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon
35 und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

- Bevorzugt verwendetes niedermolekulares Polytetrahydrofuran kann auch mit einem oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmitteln ge-
40 mischt werden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten 0 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, ein oder mehrere organische Lösungsmittel enthalten, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit.

Organische Lösemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind bei Raumtemperatur flüssig.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten in einer speziellen Variante der vorliegenden Erfindung keine organischen Lösemittel, die einen Siedepunkt unter 247°C aufweisen, gemessen bei Normaldruck. Unter „keine Lösemittel“ ist im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verstehen, dass der Anteil an eventuell als Verunreinigung enthaltenen organischen Lösemitteln mit einem Siedepunkt von unter 247°C geringer ist als insgesamt 0,1 Gew.-%, bevorzugt geringer als 0,05 Gew.-% und besonders bevorzugt geringer als 0,01 Gew.-%. Beispiele für organische Lösemittel mit einem Siedepunkt unter 247°C sind beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, N-Methylpyrrolidon, Propylenglykol, Propylencarbonat, Diethylen-monomethylether, Diethylen-monoethylether, Diethylen-mono-n-butylether, Di-n-Butylether, 1,2-Dimethoxyethan, Isopropanol und Ethanol.

Das oder die organischen Lösemittel, insbesondere auch die genannten besonders bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, können vorteilhaft durch Harnstoff (bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit bzw. der erfindungsgemäßen Tinte für das Ink-Jet-Verfahren) ergänzt werden, der die wasserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches noch verstärkt.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten können weitere Hilfsmittel (f) enthalten, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind. Genannt seien beispielsweise Erythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcitol. Genannt seien weiterhin Polyethylenglykole mit einem M_w von mehr als 2000 g/mol bis etwa 10.000 g/mol, bevorzugt bis 800 g/mol. Genannt seien weiterhin Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on und dessen Alkalimetallsalze, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Benetzer (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Alkylphenothersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten, Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer, Antista-

tikmittel, Basen wie beispielsweise K_2CO_3 oder Säuren, spezielle Carbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes. Wenn vorstehend genannte Mittel Bestandteil erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel bis 2 Gew.-%, insbesondere bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten eine dynamische Viskosität von 1 bis 30 mPa·s, bevorzugt 1 bis 20 mPa·s, besonders bevorzugt 2 bis 15 mPa·s, jeweils bestimmt bei 20°C.

Die Oberflächenspannung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten beträgt bei 20°C in der Regel 20 bis 70 mN/m, insbesondere 20 bis 40 mN/m, besonders bevorzugt 25 bis 35 mN/m.

Der pH-Wert erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten liegt im allgemeinen im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 7 bis 9.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten (e) Wasser, vorzugsweise entionisiertes (entsalztes oder vollentsalztes) Wasser. Sie werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung daher als wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten bezeichnet. Der bevorzugte Gehalt an Wasser beträgt mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 45 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 65 Gew.-%.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten weniger als 500 ppm an freien Schwermetallionen, bevorzugt weniger als 400 ppm, bezogen jeweils auf die Masse der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeit. Beispielhaft für Schwermetallionen sind zu nennen: Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} . Insbesondere enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten bzw. erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bis zu 300 ppm Eisen.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten mit weniger als 500 ppm an Schwermetallionen lassen sich beispielsweise dadurch herstellen, dass man aufgereinigte Pigmente einsetzt oder indem man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten Schritte wie Ausfällen, Aussalzen, Ionenaustauschverfahren, Filtrieren, elektrolytische Verfahren oder andere dem Fachmann an sich bekannte Verfahren zur Deionisierung anwendet. Auch ist es möglich, entsprechend gereinigtes organisches Lösungsmittel und vollentsalztes Wasser einzusetzen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten weniger als 0,05 Gew.-% Chlorid, bestimmt als Natriumchlorid.

- 5 Bei Verwendung von erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten als Tinten für das Ink-Jet-Verfahren beobachtet man, dass sie im Kurzzeitbereich (0,1 Sekunden oder weniger) eine sehr geringe Oberflächenspannungsdifferenz aufweisen. Darunter ist zu verstehen, dass man bei der Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung nach DIN 53914 Werte nahe der statischen Oberflächenspannung erhält, d. der
- 10 Unterschied zwischen statischer und dynamischer Oberflächenspannung liegt nach 0,1 Sekunden oder eher in der Regel im Bereich von 0,01 bis 0,45 mN/m, bevorzugt 0,1 bis 0,4 mN/m.

- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Herstellverfahren umfasst üblicherweise einen oder mehrere Schritte, in denen man Komponenten von erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten mischt.. Solche Schritte nimmt man in den üblichen Mischapparaturen vor, beispielsweise in Dissolvern, Kesseln, Mühlen, Rollbänken,
- 15 Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen.
- 20

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße Herstellverfahren dadurch gekennzeichnet, dass man

- 25 (a) mindestens ein Farbmittel, das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist,
- (b) mindestens 2 Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden,
- 30 (c) gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel,
- (d) gegebenenfalls mindestens ein Bindemittel,
- (e) Wasser und
- (f) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel
- 35 in einem oder mehreren Schritten miteinander vermischt.

- In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens mischt man mindestens ein Farbmittel (a), das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist, beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens, zusammen mit Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung
- 40 dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelap-

paratur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 μm , bevorzugt bis 0,5 μm und besonders bevorzugt bis 0,2 μm , jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel (b) und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens mischt man mindestens ein Farbmittel (a), das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist, beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens, zusammen mit mindestens einem Dispergiermittel (c) und Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 μm , bevorzugt bis 0,5 μm und besonders bevorzugt bis 0,3 μm , jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens mischt man mindestens ein Farbmittel (a), das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist, beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens, zusammen mit mindestens einem Dispergiermittel (c) und Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 μm , bevorzugt bis 0,5 μm und besonders bevorzugt bis 0,3 μm , jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, mindestens ein Bindemittel (d), gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

In einer anderen Variante des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens vermischt man Farbmittel, ein Bindemittel, das dispergierende Eigenschaften haben kann (dc); und Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 μm , bevorzugt bis 0,5 μm und besonders bevorzugt bis 0,3 μm , jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens vermischt man Farbmittel, ein Bindemittel, das dispergierende Eigenschaften haben kann (dc),

ein Hilfsmittel (f) wie vorzugsweise Polyethylenglykol und Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 μm , bevorzugt bis 0,5 μm und besonders bevorzugt bis 0,3 μm , jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens vermischt man Farbmittel, ein Bindemittel (d), ein Hilfsmittel (f) wie vorzugsweise Polyethylenglykol und Wasser (e) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung dispergiert man anschließend, beispielsweise in einer Mühle oder in einer Schüttelapparatur, um die gewünschte Partikelgröße des oder der Farbmittel (in der Regel mittlerer Durchmesser bis 1 μm , bevorzugt bis 0,5 μm und besonders bevorzugt bis 0,3 μm , jeweils Zahlenmittel) zu erreichen. Anschließend gibt man mindestens zwei Netzmittel, gegebenenfalls weitere Hilfsmittel (f) und gegebenenfalls weiteres Wasser (e) zu.

Abschließend kann man jeweils mit einer Filtriervorrichtung mit Feinabtrennung im Bereich von 1 bis 0,5 μm filtrieren. So kann man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten und insbesondere erfindungsgemäße Ink-Jet-Tinten erhalten.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten kann man direkt als oder zur Herstellung von Tinten, beispielsweise für das Ink-Jet-Verfahren verwenden. Insbesondere kann man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten direkt als oder zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren verwenden. Andere geeignete Tinten sind beispielsweise Tinten für Federhalter.

Wünscht man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten zur Herstellung von Tinten zu verwenden, so arbeitet man in der Regel so weiter, dass man erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten verdünnt, beispielsweise mit Wasser, welches ein oder mehrere weitere der oben genannten Hilfsstoffe (f) enthalten kann. Beim Verdünnen kann man mischen, beispielsweise rühren.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von Substraten, die beispielsweise flächig oder dreidimensional sein können, nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten oder erfindungsgemäßer Tinten. Dazu druckt man erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren auf das Substrat auf und kann den erhaltenen Druck anschließend fixieren.

Beim Ink-Jet-Verfahren werden Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tinten-

5 strahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8),

10 Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

15 Als Substratmaterialien sind geeignet:

- cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- 20 - metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,
- 25 - polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,
- 30 - Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder,
- 35 - Lebensmittel und Kosmetika,

und insbesondere

- 40 - textile Substrate und Flächengebilde wie Gewebe, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus beispielsweise Polyester, modifizier-

tem Polyester, Mischgewebe aus mehr als zwei Materialien wie Polyester-
mischgewebe und Baumwollmischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle,
Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmisch-
gewebe, Polyacrylnitril, Polyurethan, Poly-THF, Triacetat, Acetat, Polycarbonat,
5 Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyester-mikrofasern und Glasfasergewebe.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten und erfindungsgemäße Tinten für das
Ink-Jet-Verfahren zeigen insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, vor allem
gutes Anschreibverhalten und gutes Dauerschreibverhalten (Kogation) sowie guten
10 Stand, und ergeben Druckbilder hoher Qualität, d.h. hoher Brillanz und Farbtiefe sowie
hoher Reib-, Licht-, Wasser- und Nassreibecktheit, Waschecktheit und chemische Rei-
nigungsbeständigkeit. Besonders geeignet sind sie zum Drucken auf gestrichenes und
ungestrichenes Papier sowie textile Substrate.

15 Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Substrate, insbesonde-
re textile Substrate, die nach einem der oben genannten erfindungsgemäßen Verfah-
ren bedruckt wurden und sich durch besonders scharf gedruckte Bilder oder Zeichnun-
gen sowie ausgezeichneten Griff auszeichnen.

20 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man mindes-
tens zwei, bevorzugt mindestens drei verschiedene erfindungsgemäße Aufzeichnungs-
flüssigkeiten zu Sets kombinieren.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

25

Wenn nicht anders angegeben, wurden die für Synthesen verwendeten Lösemittel
nach Standardmethoden getrocknet, siehe beispielsweise Autorenkollektiv Organikum,
3. Nachdruck der 15. Auflage, VEB Verlag der Wissenschaften, Leipzig 1984, Kapitel
F: Reagenzienanhang (Seite 782 – 809). Stickstoff wurde zum Trocknen über je einen
30 Trockenturm mit CaCl_2 und Blaugel geleitet.

Unter Wasser (e) wird im Folgenden stets mit Hilfe von Ionentauschern dionisiertes
(vollentsalztes) Wasser verstanden, wenn nicht anders angegeben.

35 1. Synthese von Dispergierbindemitteln

Als Polyesterdiol wurde in den Beispielen 1.1 und 1.2 jeweils ein Polyesterdiol mit einer
Hydroxylzahl von 140 mg KOH/g Polyesterdiol, bestimmt nach DIN 53240 verwendet,
das aus Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,4-Cyclohexandimethanol in Molverhältnis
40 1 : 1 : 2,2 erhältlich ist.

1.1. Synthese von Dispergierbindemittel (dc.1)

6,85 g Neopentylglykol, 7,03 g Dimethylolpropionsäure, 51,95 g Polyesterdiol und 53,01 g 4,4'-Diphenyldiisocyanat wurden in 118,74 g Tetrahydrofuran, das zuvor über Na/Benzophenon nach einer Labor-Standard-Methode destilliert worden war, gelöst. Man gab einen Tropfen Di-n-butylzinndilaurat zu und brachte die Reaktionslösung zum Kochen. Man erhitze unter Rückfluss, bis sich kein freies Isocyanat mehr nachweisen ließ (titrimetrisch gemäß DIN 53 185). Danach kühlte man die Reaktionslösung mit Hilfe eines Eisbads ab, versetzte mit einer Lösung von 6,25 g Diethanolamin in 6,25 g destilliertem Tetrahydrofuran und danach mit 5,4 g Triethylamin. Man gab 315 g Wasser zu und destillierte das Tetrahydrofuran ab. Man erhielt Dispergierbindemittel (dc.1) in wässriger Lösung, Feststoffgehalt 33 Gew.-%.

1.2. Synthese von Dispergierbindemittel (dc.2)

22,7 g Neopentylglykol, 23,6 g Dimethylolpropionsäure, 175,3 g Polyesterdiol und 178,4 g 4,4'-Diphenyldiisocyanat wurden in 400 g Aceton, das zuvor über K_2CO_3 nach einer Labor-Standard-Methode destilliert worden war, gelöst. Man gab einen Tropfen Di-n-butylzinndilaurat zu und brachte die Reaktionslösung zum Kochen. Man erhitze unter Rückfluss, bis sich kein freies Isocyanat mehr nachweisen ließ (titrimetrisch gemäß DIN 53 185). Danach kühlte man die Reaktionslösung mit Hilfe eines Eisbads ab, versetzte mit einer Lösung von 17,8 g Diethanolamin in 61,4 g destilliertem Aceton und danach mit 17,8 g Triethylamin. Man gab 500 g Wasser zu und destillierte das Tetrahydrofuran ab. Man erhielt Dispergierbindemittel (dc.2) in wässriger Lösung, Feststoffgehalt 33 Gew.-%.

2. Herstellung von Farbmittelzubereitungen

Man setzte jeweils eine Schüttelapparatur des Typs Skandex, Volumen 100 ml, mit 60 g Glaskugeln, mittlerer Durchmesser 0,55 mm) zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen (Anreibungen) ein.

2.1 Herstellung einer magenta Farbmittelzubereitung F.1

In die Schüttelapparatur wurden eingewogen:

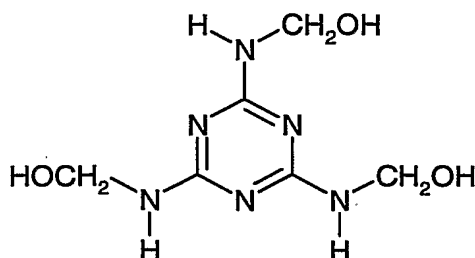
6,0 g Pigment P.R. 122

18,02 g Dispergierbindemittel (dc.1)

0,3 g einer 20 Gew.-% Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on in Propylenglykol

2,69 g Melaminharz der Formel IV.1, (stöchiometrisches Verhältnis)

30



IV.1

29,94 g Wasser

5 Man schüttelte 4 Stunden. Man erhielt die magenta Farbmittelzubereitung F.1. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers (Farbmittel) mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 155 nm (Zahlenmittel). Wie durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gezeigt werden konnte, waren nicht alle Farbmittelpartikel vollständig von Polymer umhüllt.

10 2.2 Herstellung einer blauen Farbmittelzubereitung F.2

15 Man ging vor wie unter 2.1 beschrieben, jedoch wog man 6,9 g Pigment Blau 15:3 statt P.R. 122 ein. Nach 4 Stunden Schütteln erhielt man die blaue Farbmittelzubereitung F.2. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers (Farbmittel) mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 240 nm (Zahlenmittel). Wie durch Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte, waren nicht alle Farbmittelpartikel vollständig von Polymer umhüllt.

20 2.3 Herstellung einer magenta Farbmittelzubereitung F.3

25 Man ging vor wie unter 2.1 beschrieben, jedoch wog man 18,02 g dc.2 statt dc.1 ein. Nach 4 Stunden Schütteln erhielt man die magenta Farbmittelzubereitung F.3. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 130 nm (Zahlenmittel). Wie durch Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte, waren nicht alle Farbmittelpartikel vollständig von Polymer umhüllt.

2.4 Herstellung einer blauen Farbmittelzubereitung F.4

30 Man ging vor wie unter 2.3 beschrieben, jedoch wog man 6,9 g Pigment Blau 15:3 statt P.R. 122 ein. Nach 4 Stunden Schütteln erhielt man die blaue Farbmittelzubereitung F.4. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers (Farbmittel) mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 145 nm (Zahlenmittel). Wie durch Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte, waren nicht alle Farbmittelpartikel vollständig von Polymer umhüllt.

2.5 Herstellung einer roten Farbmittelzubereitung F.5 auf Basis eines Dispersfarbstoffs

5 Man ging vor wie unter 2.1 beschrieben, jedoch vermischte man die folgenden Substanzen:

- 15 g D.R. 60 (Dispersfarbstoff)
- 7,5 g Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht M_w von 600 g/mol
- 15 g Dispergiermittel (c.1) (Dispergiermittel aus US 5,186,848, Beispiel 3)
- 10 0,5 g Triethanolamin
- 62 g Wasser

15 Man erhielt die rote Farbmittelzubereitung F.5. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers (Farbmittel) mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 290 nm (Zahlenmittel). Die Partikel waren nicht mit Polymer bedeckt.

2.6 Herstellung einer blauen Farbmittelzubereitung F.6 auf Basis eines Dispersfarbstoffs

20 Man ging vor wie unter 2.5 beschrieben, jedoch ersetzte man D.R. 60 durch D.B. 72. Man erhielt die blaue Farbmittelzubereitung F.6. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers (Farbmittel) mit Hilfe eines Coulter Counters (Coulter LS230) ergab einen Durchmesser von 250 nm (Zahlenmittel). Die Partikel waren nicht mit Polymer bedeckt.

3. Herstellung von erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten und von Vergleichs-Flüssigkeiten

30 Allgemeine Vorgehensweise:

35 Die Ingredienzien wurden gemäß Tabelle 1 wurden jeweils in der Reihenfolge gemäß Tabelle zusammengegeben und durch Rühren gut durchmischt. Nach Zugabe der jeweiligen Farbmittelzubereitung wurde noch 15 Minuten gerührt. Anschließend filtrierte man durch ein Netz, Porenweite 1 μm . Man erhielt die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten (Tinten) gemäß Tabelle 1.

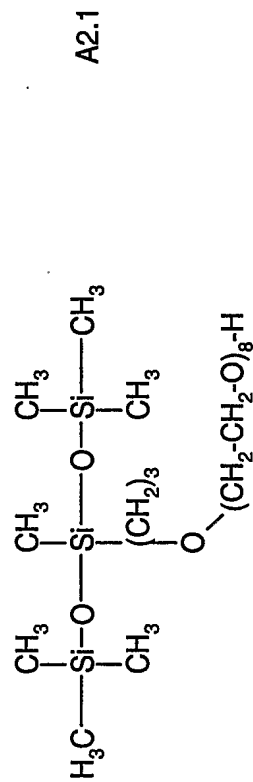
Tabelle 1: Herstellung von erfindungsgemäßen Tinten T.1 bis T.7 und T.9 bis T.10 und der Vergleichs-Tinten V-T.11 bis V-T.14

Nr.	Farbmittel- zubereitung	(b1)	(b2)	(c)	(e) [g]	(f)
T.1	25 g F.1	B1 (0,15 g)	B2 (0,2 g)	-	55	3 g Triethylenglykolmono-n-butylether, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,15 g Ethylenglykol, 0,5 g BIT,
T.2	25 g F.3	B1 (0,5 g)	B2 (0,5 g)	-	52	5 g P-THF, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,5 g Ethylenglykol, 0,5 g BIT, 1 g Harnstoff
T.3	25 g F.2	B1 (0,5 g)	B4 (0,3 g)	-	56,2	3 g Triethylenglykolmono-n-butylether, 5 g Pentan-1,2-diol, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 0,5 g Ethylenglykol, 1 g Harnstoff
T.4	25 g F.2	B1 (0,5 g)	B2 (0,2 g)	-	56,2	2 g PE40, 5 g Pentan-1,2-diol, 8 g Glycerin, 0,4 g BIT, 0,5 g Ethylenglykol, 1 g Harnstoff
T.5	25 g F.3	B1 (0,5 g)	B5 (0,5 g)	-	52,0	5 g P-THF, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 0,5 g Ethylenglykol, 1 g Harnstoff
T.6	25 g F.2	B1 (1,2 g)	B4 (0,5 g)	-	56,2	2 g PE40, 5 g Pentan-1,2-diol, 8 g Glycerin, 0,4 g BIT, 0,6 g Ethylenglykol, 1 g Harnstoff
T.7	25 g F.1	B2 (1,0 g)	B5 (0,5 g)	-	54,0	3 g Triethylenglykolmono-n-butylether, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 1 g Harnstoff
T.9	24,82 g F.5	B4 (0,15 g)	B2 (0,4 g)	(c.1)	57,35	7 g Glycerin, 5 g PE40, 4 g Pentan-1,2-diol, 0,48 g BIT

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Farbmittel- zubereitung	(b1)	(b2)	(c)	(e) [g]	(f)
T.10	30,4 g F.6	B4 (0,15 g)	B2 (0,1 g)	(c.1)	52,37	6 g Glycerin, 6 g PE40, 4,5 g Pentan-1,2-diol, 0,48 g BIT
V-T.11	25 g F.1	- (*)	-	-	53,0	3 g Triethylenglykolmono-n-butylether, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 1 g Harnstoff
V-T.12	25 g F.2	B1 (0,75 g)	-	-	52,0	5 g P-THF, 7 g PE40, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 0,75 g Ethylenglykol, 1 g Harnstoff
V-T.13	25 g F.3	B4 (1,3 g)	-	-	56,2	3 g Triethylenglykolmono-n-butylether, 5 g Pentan-1,2-diol, 8 g Glycerin, 0,5 g BIT, 1 g Harnstoff
V-T.14	25 g F.3	B2 (1,2 g)	-	-	56,2	2 g PE40, 5 g Pentan-1,2-diol, 8 g Glycerin, 0,4 g BIT, 1 g Harnstoff

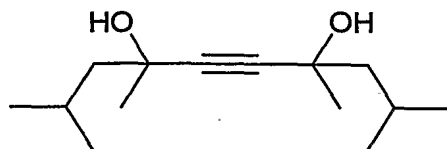
(*) als Netzmittel wurde 0,5 g eines Netzmittels der Formel A2.1



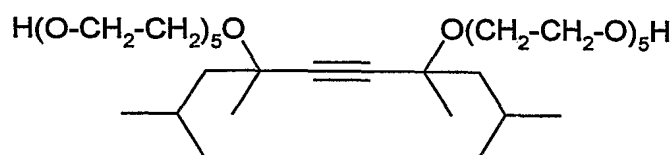
gemäß EP 1 234 859 eingesetzt.

Verwendete Abkürzungen: PE40: Polyethylenglykol mit einem M_w von 400 g/mol, BIT: 20 Gew.-% Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on in Propylenglykol, P-THF: Poly-Tetrahydrofuran mit einem M_w von 250 g/mol

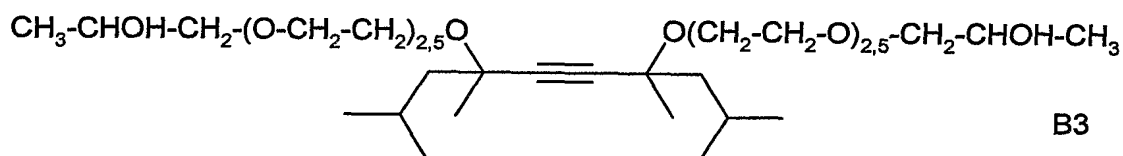
- 5 (c.1) ist – so enthalten – als Bestandteile der eingesetzten Farbmittelzubereitung erfasst und werden nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.



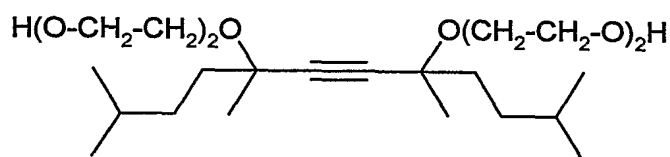
B1



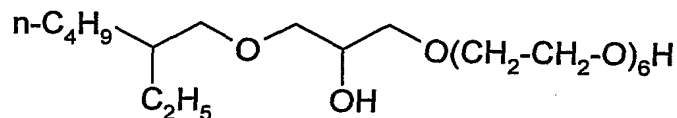
B2



B3



B4



B5

10

4. Druckversuche mit erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten und mit Vergleichs-Flüssigkeiten

15

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten wurden in je eine Kartusche pro Aufzeichnungsflüssigkeit abgefüllt. Auch die Vergleichs-Flüssigkeiten wurden in je eine Kartuschen abgefüllt.

Es wurden Druckversuche mit einem Tintenstrahldrucker der Fa. Mimaki, Typ TX2, auf wasserfestem Ink-Jet Papier durchgeführt. Mit jeder Tinte wurde eine Vollfläche von 720 x 720 dpi, Auflösung 8 pass., bedruckt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5

Tabelle 2: Ergebnisse der Druckversuche

Druckversuch Nr.	Aufzeichnungsflüs- sigkeit Nr.	Ergebnis Düsen		Bemerkungen
		Ausfall	Streuen	
4.1	T.1	0	1	-
V4.11	V-T.11	12	20	V-T.11 schäumte
4.2	T.2	0	2	-
V4.12	V-T.12	17	13	V-T.12 hatte Fettaugen
4.3	T.3	1	0	-
4.4	T.4	0	3	-
V4.14	T-V.14	20	23	V-T.14 schäumte stark
4.5	T.5	2	1	-
4.6	T.6	0	2	-
4.7	T.7	0	1	-
4.9	T.9	1	3	-
4.10	T.10	0	2	-
V4.13	T.13	1	23	-

Patentansprüche

1. Wässrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend
 - 5 (a) mindestens ein Farbmittel, das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist,
 - (b) mindestens zwei Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden.
- 10 2. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - (c) mindestens ein Dispergiermittelenthalten.
- 15 3. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei Netzmittel (b1) und (b2) enthalten, deren Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 20 bis 20 : 1 liegt.
- 20 4. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie bis zu 2 Gew.-% an (b) enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit.
- 25 5. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - (d) mindestens ein Bindemittelenthalten.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - (a) mindestens ein Farbmittel, das nicht vollständig von Polymer umhüllt ist,
 - (b) mindestens 2 Netzmittel, gewählt aus alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Acetylenalkoholen, gegebenenfalls alkoxylierten Acetylendiolen, Alkylpolyglucosiden, Zuckeresteralkoxylaten, Fluortensiden, anionischen Tensiden und kationischen Tensiden,
 - 35 (c) gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel,
 - (d) gegebenenfalls mindestens ein Bindemittel,
 - (e) Wasser und
 - (f) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel
- 40

in einem oder mehreren Schritten miteinander vermischt.

- 5 7. Verwendung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1 bis 5 oder von Aufzeichnungsflüssigkeiten, hergestellt nach Anspruch 6, als Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.
- 10 8. Verfahren zum Bedrucken von Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 oder von Aufzeichnungsflüssigkeiten, hergestellt nach Anspruch 6.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um textile Substrate handelt.
- 15 10. Bedruckte Substrate, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 8 oder 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 457 534 A (KIWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD) 15 September 2004 (2004-09-15) claims; examples	1-10
P,X	WO 2004/031255 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; KRUEGER, CHRISTIAN; HEES, ULRIKE; VAN GELDER,) 15 April 2004 (2004-04-15) example 4	1-10
X	EP 1 020 499 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 19 July 2000 (2000-07-19) paragraph '0013! - paragraph '0024!; examples	1-10
X	US 4 689 078 A (KOIKE ET AL) 25 August 1987 (1987-08-25) examples 2,3	1-10
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2005

Date of mailing of the international search report

22/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitz, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001759

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 156 086 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 21 November 2001 (2001-11-21) claims; examples -----	1-10
X	EP 1 234 859 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 28 August 2002 (2002-08-28) cited in the application paragraph '0012! - paragraph '0014!; examples paragraph '0035! - paragraph '0036! -----	1-10
X	EP 1 333 048 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC) 6 August 2003 (2003-08-06) cited in the application paragraph '0029!; claim 16 -----	1-10
X	WO 03/052009 A (KIWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD; MAEKAWA, SHUNJI; TANAKA, HIROKI) 26 June 2003 (2003-06-26) the whole document -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 09, 3 September 2003 (2003-09-03) & JP 2003 128962 A (TORAY IND INC), 8 May 2003 (2003-05-08) abstract -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 444 (C-545), 22 November 1988 (1988-11-22) & JP 63 168477 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 12 July 1988 (1988-07-12) abstract -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 185 (C-428), 13 June 1987 (1987-06-13) & JP 62 010173 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 19 January 1987 (1987-01-19) abstract -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 562 (C-1265), 27 October 1994 (1994-10-27) & JP 06 200200 A (SEIKO EPSON CORP; others: 01), 19 July 1994 (1994-07-19) abstract -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 036743 A (KAO CORP), 10 February 1998 (1998-02-10) abstract -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001759

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1457534	A	15-09-2004	AU 2002349526 A1 EP 1457534 A1 US 2004196343 A1 CN 1553942 A WO 03052009 A1 JP 3484187 B2 JP 2003246954 A	30-06-2003 15-09-2004 07-10-2004 08-12-2004 26-06-2003 06-01-2004 05-09-2003
WO 2004031255	A	15-04-2004	DE 10245209 A1 AU 2003270261 A1 WO 2004031255 A1	08-04-2004 23-04-2004 15-04-2004
EP 1020499	A	19-07-2000	EP 1020499 A1 US 6409330 B1 WO 0004103 A1 JP 2004042604 A	19-07-2000 25-06-2002 27-01-2000 12-02-2004
US 4689078	A	25-08-1987	JP 1946134 C JP 3049311 B JP 62053385 A DE 3629854 A1 GB 2181446 A ,B HK 69591 A SG 89591 G	10-07-1995 29-07-1991 09-03-1987 05-03-1987 23-04-1987 06-09-1991 22-11-1991
EP 1156086	A	21-11-2001	EP 1156086 A1 US 2003037699 A1 WO 0148101 A1	21-11-2001 27-02-2003 05-07-2001
EP 1234859	A	28-08-2002	JP 2003253166 A EP 1234859 A1 US 2002157569 A1	10-09-2003 28-08-2002 31-10-2002
EP 1333048	A	06-08-2003	US 2003158448 A1 BR 0300363 A CN 1435403 A EP 1333048 A1 JP 2003238472 A	21-08-2003 09-09-2003 13-08-2003 06-08-2003 27-08-2003
WO 03052009	A	26-06-2003	AU 2002349526 A1 CN 1553942 A EP 1457534 A1 WO 03052009 A1 JP 3484187 B2 JP 2003246954 A US 2004196343 A1	30-06-2003 08-12-2004 15-09-2004 26-06-2003 06-01-2004 05-09-2003 07-10-2004
JP 2003128962	A	08-05-2003	NONE	
JP 63168477	A	12-07-1988	JP 1977166 C JP 7005854 B	17-10-1995 25-01-1995
JP 62010173	A	19-01-1987	JP 1924407 C JP 6051855 B	25-04-1995 06-07-1994
JP 06200200	A	19-07-1994	NONE	
JP 10036743	A	10-02-1998	JP 3024936 B2	27-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001759

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 457 534 A (KIWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD) 15. September 2004 (2004-09-15) Ansprüche; Beispiele	1-10
P,X	WO 2004/031255 A (BASF AKTIENGESellschaft; KRUEGER, CHRISTIAN; HEES, ULRIKE; VAN GELDER,) 15. April 2004 (2004-04-15) Beispiel 4	1-10
X	EP 1 020 499 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 19. Juli 2000 (2000-07-19) Absatz '0013! - Absatz '0024!; Beispiele	1-10
X	US 4 689 078 A (KOIKE ET AL) 25. August 1987 (1987-08-25) Beispiele 2,3	1-10
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitz, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001759

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 156 086 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 21. November 2001 (2001-11-21) Ansprüche; Beispiele -----	1-10
X	EP 1 234 859 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 28. August 2002 (2002-08-28) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0012! - Absatz '0014!; Beispiele Absatz '0035! - Absatz '0036! -----	1-10
X	EP 1 333 048 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC) 6. August 2003 (2003-08-06) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0029!; Anspruch 16 -----	1-10
X	WO 03/052009 A (KIWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD; MAEKAWA, SHUNJI; TANAKA, HIROKI) 26. Juni 2003 (2003-06-26) das ganze Dokument -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 09, 3. September 2003 (2003-09-03) & JP 2003 128962 A (TORAY IND INC), 8. Mai 2003 (2003-05-08) Zusammenfassung -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 012, Nr. 444 (C-545), 22. November 1988 (1988-11-22) & JP 63 168477 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 12. Juli 1988 (1988-07-12) Zusammenfassung -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 011, Nr. 185 (C-428), 13. Juni 1987 (1987-06-13) & JP 62 010173 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 19. Januar 1987 (1987-01-19) Zusammenfassung -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 018, Nr. 562 (C-1265), 27. Oktober 1994 (1994-10-27) & JP 06 200200 A (SEIKO EPSON CORP; others: 01), 19. Juli 1994 (1994-07-19) Zusammenfassung -----	1-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 06, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 036743 A (KAO CORP), 10. Februar 1998 (1998-02-10) Zusammenfassung -----	1-10

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001759

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1457534 A	15-09-2004	AU 2002349526 A1 EP 1457534 A1 US 2004196343 A1 CN 1553942 A WO 03052009 A1 JP 3484187 B2 JP 2003246954 A	30-06-2003 15-09-2004 07-10-2004 08-12-2004 26-06-2003 06-01-2004 05-09-2003
WO 2004031255 A	15-04-2004	DE 10245209 A1 AU 2003270261 A1 WO 2004031255 A1	08-04-2004 23-04-2004 15-04-2004
EP 1020499 A	19-07-2000	EP 1020499 A1 US 6409330 B1 WO 0004103 A1 JP 2004042604 A	19-07-2000 25-06-2002 27-01-2000 12-02-2004
US 4689078 A	25-08-1987	JP 1946134 C JP 3049311 B JP 62053385 A DE 3629854 A1 GB 2181446 A , B HK 69591 A SG 89591 G	10-07-1995 29-07-1991 09-03-1987 05-03-1987 23-04-1987 06-09-1991 22-11-1991
EP 1156086 A	21-11-2001	EP 1156086 A1 US 2003037699 A1 WO 0148101 A1	21-11-2001 27-02-2003 05-07-2001
EP 1234859 A	28-08-2002	JP 2003253166 A EP 1234859 A1 US 2002157569 A1	10-09-2003 28-08-2002 31-10-2002
EP 1333048 A	06-08-2003	US 2003158448 A1 BR 0300363 A CN 1435403 A EP 1333048 A1 JP 2003238472 A	21-08-2003 09-09-2003 13-08-2003 06-08-2003 27-08-2003
WO 03052009 A	26-06-2003	AU 2002349526 A1 CN 1553942 A EP 1457534 A1 WO 03052009 A1 JP 3484187 B2 JP 2003246954 A US 2004196343 A1	30-06-2003 08-12-2004 15-09-2004 26-06-2003 06-01-2004 05-09-2003 07-10-2004
JP 2003128962 A	08-05-2003	KEINE	
JP 63168477 A	12-07-1988	JP 1977166 C JP 7005854 B	17-10-1995 25-01-1995
JP 62010173 A	19-01-1987	JP 1924407 C JP 6051855 B	25-04-1995 06-07-1994
JP 06200200 A	19-07-1994	KEINE	
JP 10036743 A	10-02-1998	JP 3024936 B2	27-03-2000